



(19) **HU**

MAGYAR KÖZTÁRSASÁG
Magyar Szabadalmi Hivatal

(11) Lajstromszám: **224 201**

(13) **B1**

SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: **P 99 03239**

(22) A bejelentés napja: **1999. 09. 24.**

(51) Int. Cl.⁷: **C 08 J 5/18**

C 08 J 9/00

(40) A közzététel napja: **2000. 06. 28.**

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlöny és Védjegyértesítőben: **2005. 06. 28.**

(30) Elsőbbségi adatok:

MI98A002078	1998. 09. 25.	IT
MI98A002081	1998. 09. 29.	IT
MI98A002208	1998. 10. 14.	IT

(72) Feltalálók:

Al Ghatta, Hussein, Fiuggi (IT);
Ghisolfi, Guido, Tortona (IT)

(73) Jogosult:

Sinco Ricerche S.p.A., Verbania-Pallanza (IT)

(74) Képvisező:

Kováts Zerna, S. B. G. & K. Budapesti
Nemzetközi Szabadalmi Iroda, Budapest

(54)

Habosított poliésztergyanta lemezek

(57) Kivonat

A találmány tárgya italok és élelmiszerek tárolóedényei gyártására alkalmas anyag, amely egy amorf habosított lemezt tartalmaz, amelyet poliésztergyantából állítanak elő, a lemez sűrűsége 700 kg/m^3 -nél kisebb, vastagsága 0,2–3 mm közötti, kristályosodási sebessé-

ge olyan, hogy 120°C -on 5 percig végzett melegítéssel nem ér el 15%-nál nagyobb kristályosságot, és egy designalakzatot tartalmaz a tartóedény hajtogatással való kialakítására.

HU 224 201 B1

A jelen találmány tárgyát olyan habosított poliésztergyanta lemez képezi, amely hegeszthető, és alkalmas ital-, valamint élelmiszer-tároló edények gyártására, és amelyen olyan design alakítható ki, amelyből sajtolás útján végzett hajtogatással az edény alakja kiképezhető.

A találmány tárgyát képezik az ilyen lemezből kialakított tárolóedények is. Különösképpen olyan lemezről van szó, ami gázzáró tulajdonságú, és alkalmas italárak, mint gyümölcslevek, tartósított tej, tea és hasonló céljára szolgáló tárolóedények gyártására.

Az ital- és ételtároló edények, mint gyümölcsle, tej vagy más termékek céljára szolgáló tárolóedények gyártására eddig használt anyagok lényegében egy funkcionális kartonpapírrétegből állnak, ami az edénynek mechanikai tulajdonságokat, különösen merevséget kölcsönöz, és egyes esetekben egy, a kartonpapírhoz ragasztott vékony alumíniumlemez-rétegből, amelynek az itallal vagy étellel érintkező oldala egy polietilénfóliával vagy hasonló polimer anyaggal van bevonva.

Az ilyen többrétegű anyagokból gyártott tárolóedények nehezen használhatóak újra, mert a különböző rétegeknek különbözőek a kémiai tulajdonságai.

Az étel- vagy italtároló edényt képező anyag újrafeldolgozhatósága mind takarékosági okokból, amit az újrahasznosítás lehetővé tesz, mind környezetvédelmi okokból egy nagyon fontos igény.

Igen fontos téma e területen annak a lehetősége, hogy egy újra feldolgozható anyaggal rendelkezünk.

Léteznek polimer anyagokból gyártott ital- és folyadék-tároló edények, de ezek merevségi jellemzői nem hasonlíthatók össze a kartonpapíroséval, ezért ezek nem alkalmasak merev tárolóedények gyártására. Az ilyen anyagokból készült tárolóedények a kis zsákok (zacskók) kategóriájába tartoznak.

Az a próbálkozás, hogy polimer anyagok felhasználásával szükséges merevségű tárolóedényeket állítsunk elő, eddig kudarcot vallott.

A tárolóedények merevsége a falnak a vastagságától, pontosabban a falvastagság köbértékétől függ.

A megfelelő merevségű tárolóedények gyártására egy polimer anyag, mint poliolefinok felhasználása olyan vastagságot igényelne, ami nem gazdaságos, továbbá nem feldolgozható azért, mert az edény hajtogatási és lezárási fázisában nehézségek lépnek fel.

Más anyag, mint a habosított polisztirol azért nem alkalmazható, mert vékony rétegek alakjában törekeny.

A szabadalomirodalomból (lásd az USP 5 000 991 számú szabadalmi leírást) ismeretesek merev rétegelt anyagok, amelyeket ételédények céljára szolgáló hőformázott tárolók előállítására használnak, és amelyeket egy habosított poliészteranyag-lemezből és a lemezzel egyező minőségű vagy egyéb polimer anyagból alakítanak ki. Az EB-A 836 937 számú szabadalmi leírásból ismeretesek félig rideg laminátumok, amelyek egy 0,5–1,5 mm vastag, 0,7–1 g/cm³ sűrűségű poliésztergyantahab-rétegből állnak, amelyre egy, a poliészterhab-rétegtől eltérő minőségű polimer anyagból készült, gázzáró tulajdonságú réteget ragasztanak.

A laminátumokat hőformázással előállított csomagolóanyagok céljára használják.

Olyan anyagok, amelyek poliészterhab-réteget tartalmaznak, ami az anyagra sajtolt designnak megfelelően ráncolható, és a tárolóedény aljának megfelelően hajtogatással formázható, a szabadalomirodalomból nem ismeretesek.

Egy egyrétegű vagy többrétegű, habosított polimer anyagnak az a képessége, hogy egy hajtogatással kialakított design szerint legyen tárolóedény alakra formázható, mert az ilyen design szerinti anyag hajtogatási elengedhetetlen feltétele annak, hogy ráncolási és hajtogatási technika segítségével ital- és ételtároló edényeket gyártsunk.

Egy anyag akkor alkalmas ráncolásra, ha a rásajtott design az időben stabilis marad, és akkor, ha ennek a designnak a rányomása során nem fordul elő törés, ami hátrányosan befolyásolná a hajtogatás lehetőségét.

Ezen túlmenően az anyagnak hegeszthetőnek kell lennie, hogy lehetővé tegye a tárolóedény lezárását.

Meglepetésszerűen egy olyan habosított poliésztergyanta polimer anyagot találtunk, amely alkalmas ital- és ételtároló edények gyártására, és kielégíti a fenti ráncolhatósági követelményeket, továbbá eléggé rideg ahhoz, hogy helyettesítse a kartonlemezt.

A találmány szerinti habosított anyag lényegében amorf (5%-nál kisebb kristályosságú) anyagból álló vagy ilyen anyagot tartalmazó anyagból álló habosított lemez, amelyet poliészterből állítunk elő. A lemez kristályosodási sebessége olyan, hogy 120 °C-on 5 percig melegítve a kristályosodás nem ér el 15%-nál, előnyösen 10%-nál magasabb értéket.

A habosított lemez előállítására használt poliésztergyanta előnyösen olyan kopoli(etilén-tereftalát), amelyben a tereftálsavvegyeségek 2–20 mol%-a izoftálsav- és/vagy naftalin-dikarboxilsav-származékok.

A kopoli(etilén-tereftalát) előnyös módon 4–10% izoftálsavból származó egységet tartalmaz.

Abból a célból, hogy javítsuk a habosított lemez gázzáró tulajdonságait, azt egy poliésztergyanta-fóliával vagy más gázzáró tulajdonsággal rendelkező anyaggal lehet bevonni.

Abban az esetben, ha a lemez poliészterfóliával van bevonva, ez utóbbinak a zárótulajdonságait erősíthetjük oly módon, hogy a fóliát felületkezelésnek vetjük alá, vagy gázzáró tulajdonságú anyagokat alkalmazunk, mint alumíniumot vagy alumínium- és szilícium-dioxidot (Al₂O₃-ot és SiO₂-ot).

Egy jellegzetes felületkezelési módszer a fólia belakozása egy réteg lítium- vagy kálium-poliszilikáttal. Az ilyen kezelés nagyon kis oxigénpermeáció-sebességek megvalósítását teszi lehetővé, ami 99 ml/m³/24 óra/MPa vagy ennél is kisebb lehet.

Az alumínium- és Al-oxid- és/vagy Si-oxid-rétegek alkalmazása ismert módszerekkel történik.

A felületkezeléseket és a záróanyagok lerakását úgy választjuk meg és úgy hajtuk végre, hogy a poliészterfóliát általában 693 ml/m²/24 óra/MPa-nál kisebb oxigénát-eresztési tulajdonságokkal lássuk el (az ASTM 1434 szerint). Alumíniummal metalizált vagy alumínium- és/vagy szilícium-oxidokkal bevont fólia esetében az oxi-

génáteresztési érték 99 ml/m²/24 óra/MPa-nál kisebbre csökkenthető. Előnyösek a 2,97 ml/m²/24 óra/MPa értékek. Alumíniummal metalizált poliészterfóliák a kereskedelemben Nu Roff Of Nurol S.p.A. elnevezésen (a Nu Roll a Nurol S.p.A. cég védjegyzett terméke) szerezhethők be.

Abban az esetben, ha egy gázzáró fólia van ragasztva a lemezre, akkor ennek a fóliának a nem kezelt oldala az, ami érintkezik a tartóedény belsejében lévő itallal vagy étellel.

Az is lehetséges – és ez a különféle követelmények függvénye, mint például nyomdafestékeké vagy egyéb tényezőké –, hogy a fólia külső rétege megfeleljen ezeknek a követelményeknek, és a habosított lemez, amire a fólia ragasztva van, a belső réteget képezheti.

A zárótulajdonságokkal rendelkező vagy egyéb, a habosított lemezen lévő fólia ismert módszerekkel, ragasztással vagy hőretegéléssel vagy koextrúzióval valósítható meg.

A találmány szerinti habosított lemez vastagsága 0,2–3 mm, legelőnyösebben 0,2–1,5 mm. A lemez sűrűsége kisebb, mint 700 kg/m³, előnyösen 10–500 kg/m³, legelőnyösebben 100–200 kg/m³.

A habosított poliészterlemezt egy, a poliésztergyantától különböző hegeszthető polimer réteggel is be lehet fedni.

A habosított lemez előállítására ismert extrúziós-habosító módszerekkel történik.

Az egyik előnyös módszer az, amelyet az USP 5 362 763 számú szabadalmi leírás ismertet, amelyet itt hivatkozásként említünk.

A habosított lemez ridegsége a vastagságnak a függvénye, a vastagsággal (nem arányosan) nő. Szeretlen töltőanyagok felhasználása (amelyek 20 tömeg% mennyiségig terjedhetnek) a lemez ridegségének növelését teszi lehetővé. Töltőanyagok például a szilícium-dioxid, az alumínium-oxid, a titán-dioxid, a kalcium-karbonát és hasonlók.

A tárolóedények gyártását ismert módszerekkel végezzük úgy, hogy a lemezre ráncolással sajtolt design szerint hajtogatjuk a lemezt, és kialakítjuk a tárolóedény alakját.

A tárolóedényeknek a végső felhasználásuktól függően különböző alakja és térfogata lehet. Kocka alakú, hosszúkás vagy gúla alakok használhatók. Az italok és gyümölcslevek céljára szolgáló tárolóedények térfogata általában 0,2–2 liter.

A habosított lemezek előállítására felhasznált poliészter valamely aromás dikarboxilsav, előnyösen tereftálsav 2–12 szénatomos dióllal, mint etilén-glikollal, 1,4-butándióllal vagy 1,4-dimetilol-ciklohexánnal végzett polikondenzációja útján állítható elő, és előnyösen olyan poli(etilén-tereftalát)-kopolimer, amelyben a tereftálsavból származó egységek 20 mol%-ig terjedő mennyisége izoftálsavból és/vagy naftalin-dikarboxilsavból származó egységekkel van helyettesítve.

Annak érdekében, hogy biztosítsuk a habosított lemez biodegradálhatóságát és komposztálhatóságát, a lemez előállítására felhasznált gyantát 10–35 tömeg%

biológiailag lebontható alifás poliésztergyantával keverjük össze, és a keveréket szilárd állapotban (előnyös módon aromás) tetrakarboxilsavdianhidrid jelenlétében poliaddíciós reakciónak vetjük alá.

Az előnyös dianhidrid a piromellitanhidrid, és azt a gyanta össztömegére számított 0,05–2 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk.

A szilárd fázisú poliaddíciós reakciót körülbelül 150–220 °C-on, hosszabb ideig végezzük, és olyan dianhidridkoncentrációval, ami elegendő ahhoz, hogy 0,7 dl/g-nál nagyobb viszkozitásértékeket érjünk el (25 °C-on, 60/40 tömegarányú fenol/tetraklór-etán elegyben mért viszkozitás), és olyan olvadékszilárdságot, ami lehetővé teszi a gyanta habosítását.

A határviszkozitás általában 0,8–1,2 dl/g.

Az alkalmas olvadékszilárdság-értékek nagyobbak, mint 8 centinewton és előnyösen nagyobbak, mint 20 centinewton.

Az olvadékszilárdságot egy Göttfert kapillárrheométerrel mérjük az US 5 442 381 számú szabadalmi leírásban ismertetett módon, amelyet itt hivatkozásként említünk.

Az alifás poliésztergyantát 2–22 szénatomos hidroxisavnak vagy laktonjának vagy laktidjának polikondenzációja útján vagy egy 2–22 szénatomos alifás dikarboxilsavnak egy 2–22 szénatomos alifás vagy aromás dióllal végzett polikondenzációja útján állítjuk elő. Az előnyös poliészter a polikaprolakton. A fenti poliészterek jellemzője, hogy biológiailag lebonthatók.

A következő példákat szemléltetés céljából közöljük, de azok a találmányt nem korlátozzák.

1. példa

Egy 0,7 mm vastagságú és 180 kg/m³ sűrűségű habosított COPET-et [kopoli(etilén-tereftalát)], ami 4 tömeg% izoftálsavat tartalmaz, és olyan a kristályosodási sebessége, hogy ha 120 °C-on melegítjük, akkor kristályossága nem ér el 15%-nál magasabb értéket, a csévérről levéve olyan designnal ráncolunk, amely hajtogatás után egy paralelepipedon alakot képez.

A ráncolt lemezt féltartós tej és gyümölcslevek céljára szolgáló tárolóedények előállítására használjuk fel.

A tárolóedényt hegesztéssel zárjuk le. A zárás hermetikus, és könnyen nyitható felszakítással vagy felvágással vagy más módszerrel.

2. példa

Egy, az 1. példában leírt jellemzőkkel rendelkező PET habosított lemezt egy olyan ragasztó felhasználásával, ami összeférhető a tárolóedény újrahasznosításával, egy Nurol S.p.A. gyártmányú, 15 μ vastagságú metallizált Nu Roll fóliához ragasztottunk.

A lemezt folyadéktároló edények gyártására használjuk fel.

3. példa

Egy olyan kopoli(etilén-tereftalát)-ból előállított habosított lemezt, amely 10 tömeg% UC PCL 787 típusú,

Union Carbide cég gyártmányú polikaprolaktonnal kevert 4% izoftálsavvegyiséget tartalmaz, és amelyet szilárd állapotban 180 °C-on poliaddíciónak vetettünk alá, amíg határviszkozitása a 0,85 dl/g értéket el nem érte, és amelynek vastagsága 0,7 mm, sűrűsége 180 kg/m³ és kristályosodási sebessége olyan, hogy 120 °C-ra melegítve kristályossága nem éri el a 15%-nál magasabb értéket, egy design szerint ráncoltunk, ami sajtolásnál egy paralelepipedon alakú tárolóedényt eredményezett.

A ráncolt lemezt féltartós tej és gyümölcslevek csomagolására szolgáló tárolóedények előállítására használtuk fel.

A tárolóedényeket hegesztéssel zártuk le. A zárást hermetikusan tartottuk, azok könnyen kinyithatók voltak feltépéssel, felvágással vagy más módszerekkel.

A komposztálásnak normális műveleti körülmények között alávetett tárolóedények komposztálhatók voltak.

4. példa

Egy, a 3. példa szerinti jellemzőkkel rendelkező habosított PET-lemezt a tárolóedény újrafeldolgozásával összeférhető ragasztóanyaggal a Nurol S.p.A. cég egy 15 μ vastagságú Nu Roll metallizált fóliájához ragasztottuk.

A lemezt folyadékátoló edények gyártására használtuk fel.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Italok és élelmiszerek tárolóedényei gyártására alkalmas anyag, amely egy amorf habosított lemezt tartalmaz, amelyet poliésztergyantából állítunk elő, a lemez sűrűsége 700 kg/m³-nél kisebb, vastagsága 0,2–3 mm közötti, kristályosodási sebessége olyan, hogy 120 °C-on 5 percig végzett melegítéssel nem ér el 15%-nál nagyobb kristályosságot, és egy design-alakzatot tartalmaz a tartóedény hajtogatással való kialakítására.

2. Az 1. igénypont szerinti anyag, amelynek habosított lemezét 2–20 mol% izoftálsav- és/vagy naftalin-dikarboxilsav-származék-egységeket tartalmazó kopolimer(etilén-tereftalát)-ból állítjuk elő.

3. Az 1. és 2. igénypont szerinti anyag, amelyben a lemez kristályosodási sebessége olyan, hogy 120 °C-on 5 percig végzett melegítéssel kristályossága kisebb, mint 10%.

5 4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti anyag, amelyben a lemez egy gázzáró tulajdonságokkal rendelkező fóliához van ragasztva, ahol a fólia olyan poliészterfilm lehet, melynek oxigénáteresztési sebessége kisebb, mint 693 ml/m²/24 óra/MPa, az ASTM
10 1434 szerint mérve.

5. A 4. igénypont szerinti többrétegű anyag, amelyben a poliészterfilm alumíniummal metallizált, vagy egy réteg alumínium- vagy szilícium-oxiddal vagy kálium- vagy lítium-poliszilikáttal van bevonva.

15 6. A 4. és 5. igénypont szerinti anyag, amelyben a poliészterfilmet ragasztóanyagokkal vagy hőretegeléssel tesszük a habosított lemezhez tapadóvá.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti anyag, amelyben a habosított lemez sűrűsége 10–500 kg/m³
20 közötti.

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti anyag, amelyben a habosított lemez sűrűsége 100–200 kg/m³ közötti.

9. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti anyag, amelynek vastagsága 0,2–1,5 mm.

25 10. Az 1–9. igénypontok bármelyike szerinti anyag, amelyben a lemez egy szervesen töltőanyagot tartalmaz.

11. Az 1–10. igénypontok bármelyike szerinti anyag, amelyben a habosított lemezt 10–30 tömeg% alifás poliésztergyantával kevert aromás poliésztergyantából állítjuk elő.

12. Az 1–11. igénypontok bármelyike szerinti anyagból gyártott italtároló edény.

13. A 12. igénypont szerinti tárolóedény, amelynek zárását hegesztéssel végezzük.

14. Gyümölcsle- vagy pasztörözött-tej-tároló edény, amelyet az 1–11. igénypontok bármelyike szerinti anyag felhasználásával állítunk elő, amelynél a habosított lemez egy olyan poliészterfóliához van ragasztva, amelynek oxigénzáró tulajdonsága a 693 ml/m²/24 óra/MPa áteresztési sebességnél kisebb érték.

40 15. A 14. igénypont szerinti tárolóedény, amelyben a lemezhez ragasztott poliészterfólia oxigénáteresztési sebessége kisebb, mint 99 ml/m²/24 óra/MPa érték.